



AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL PESTICIDE

Publication number:	JP54147921 (A)	Also published as:
Publication date:	1979-11-19	 JP60059883 (B)
Inventor(s):	NISHIMURA TAMIO; OOHAMA HIROSHI; YAMAMURA HIROSHI; MORITA TAKESHI; MATSUMOTO KUNIOMI; WATANABE TETSUO +	 JP1335146 (C)
Applicant(s):	HOKKO CHEM IND CO; MEIJI SEIKA CO +	
Classification:		
- international:	A01N43/56; C07D403/04; A01N43/48; C07D403/00; (IPC1-7): A01N9/22; C07D403/04	
- European:		
Application number:	JP19780054872 19780508	
Priority number(s):	JP19780054872 19780508	

Abstract of JP 54147921 (A)

PURPOSE: An agricultural and horticultural pesticide effective to rice blast, helminthosporium leaf spot of rice plant, powdery mildew of cucumber, etc., free from phytotoxicity, and harmless to man, beast and fish, containing a specific pyrazolylpyrimidine derivative as an effective component.

CONSTITUTION: A composition containing a pyrazolylpyrimidine derivative of formula [R1 is lower alkyl, phenyl, R2 is alkyl, cyclohexyl, phenyl (which may be substituted by lower alkyl or halogen); R3 is H, alkyl; R2 and R3 may together with adjacent N atom form a heterocyclic ring]. For example, a compound wherein all of the R1-3 are methyl, or a compound where in all of the R1-3 are methyl, or a compound wherein R1 is phenyl, R2 is ethyl, and R3 is H.

Data supplied from the *espacenet* database — Worldwide

⑫公開特許公報(A)

昭54—147921

⑤Int. Cl.² 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ③公開 昭和54年(1979)11月19日
 A 01 N 9/22 30 F 371.222 7142—4H
 C 07 D 403/04 // 16 E 461 6670—4C 発明の数 1
 (C 07 D 403/04 審査請求 未請求
 C 07 D 231/00
 C 07 D 239/00)

(全 7 頁)

⑭農園芸用殺菌剤

秦野市下大槻410番地 下大槻
 団地2—10—304

⑮特 願 昭53—54872

⑯発 明 者 森田健

⑰出 願 昭53(1978)5月8日

厚木市戸田2385番地

⑱発 明 者 西村民男

同 松本邦臣

東京都板橋区氷川町23の1の40
 1

町田市成瀬2712—80

同 大山廣志

⑲出 願 人 北興化学工業株式会社

茅ヶ崎市堤348番地 B—22—1
 9

東京都中央区日本橋本石町4丁
 目2番地

同 山村宏志

⑳代 理 人 弁理士 山下白

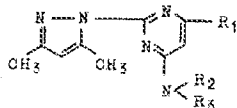
最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 農園芸用殺菌剤

2. 特許請求の範囲

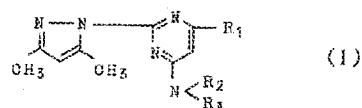
一般式



(ただし、式中 R_1 は低級アルキル基またはフェニル基を示し、 R_2 はアルキル基、シクロヘキシル基またはフェニル基を示しその場合フェニル基は低級アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよく、そして R_3 は水素またはアルキル基であり、そしてまた R_2 および R_3 は隣接する窒素原子と一緒になつて複素環を形成してもよい) で表わされるピラゾリルピリミジン誘導体を有効成分とする農園芸用殺菌剤。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、一般式(1)



(1)

(ただし式中、 R_1 は低級アルキル基またはフェニル基を示し、 R_2 はアルキル基、シクロアルキル基またはフェニル基を示しその場合フェニル基は低級アルキル基またはハロゲン原子で置換されていてもよく、そして R_3 は水素またはアルキル基であり、そしてまた R_2 および R_3 は隣接する窒素原子と一緒になつて複素環を形成してもよい) で表わされるピラゾリルピリミジン誘導体を有効成分とする農園芸用殺菌剤に関する。

前記一般式(1)で表わされる化合物のうち一部は武田研究所年報第22巻第27—46頁(昭和37年)、特公昭39—4491号公報および特公昭39—4493号公報において抗結核菌作用、抗菌作用、抗腫瘍作用などを有することが既知

である。またこれらに類似する化合物としては、2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-ヒドロキシピリミジン、2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フエニル-6-ヒドロキシピリミジンおよび2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-テオシアノピリミジンが稲のいもち病に防除活性を有する反面稲等の有用植物に対して強い被害を与えるものであることが武田研究所年報第24巻第250-258頁(1965)において知られている。

本発明者等は一連のピラゾリルピリミジン系化合物を多数合成して農園芸用殺菌剤としての実用性について鋭意検討した。その結果、前記一般式(1)で表わされる特定の化合物群が、稲のいもち病、稲のごま葉枯病、キヌクリのうどんこ病などに対して極めて顕著な防除活性を有

- 3 -

をエタノール4mlに溶解し、イソプロピルアミン1.18g(2.0ミリモル)を加えそして60℃で6時間加温する。反応液を減圧濃縮し、水約20mlを加え、2.5% HClで中和後に生じた油状物をエーテル30mlで抽出する。エーテル抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エーテルを留去する。m.p. 133~138℃の白色結晶0.93gを得る。これをリグロイン17mlより再結晶するとm.p. 138~139℃の無色柱状晶0.81g(66.4%)となる。
C₁₃H₁₅N₅として元素分析結果は次のとおりである。

	C	H	N
計算値	63.64	7.81	28.55
実測値	63.44	7.70	28.86

参考製造例 2.

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フエニル-6-イソプロピルアミノピリミジ

- 5 -

特開昭54-147921(2)

することを見出した。これら一連の化合物は有用植物には全く被害を与えることなく、また人畜毒性や魚毒性もなく安全に使用できるので極めて優れた殺菌剤である。

本発明のこのような特徴は前掲技術文献に記載された技術的知見からは当業者といえども推考しがたいものであり、本発明に係る農園芸用殺菌剤は実用性が大いに期待される優れた薬剤である。

前記一般式(1)の化合物は前掲技術文献に記載された方法に準じて製造することができる。

以下に参考製造例を示す。

参考製造例 1.

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-イソプロピルアミノピリミジン(化合物No.5)

対応する6-クロル体1.11g(5ミリモル)

- 4 -

ン(化合物No.17)

対応する6-クロル体4g(14ミリモル)をエタノール30mlに溶解し、イソプロピルアミン4.12g(7.0ミリモル)を加えそして60℃で6時間加温する。反応液を減圧濃縮し、水20mlを加え、水に不溶の油状物をエーテル40mlで抽出する。抽出液を無水硫酸ナトリウムで乾燥後、エーテルを留去する。m.p. 148~153℃の褐色結晶2.25gを得る。これをTHF-ヘキサン(1:3)25mlより再結晶してm.p. 154~155℃の淡赤色柱状晶2.05g(47.5%)を得る。

C₁₈H₂₁N₅として元素分析結果は次のとおりである。

	C	H	N
計算値	70.32	6.89	22.78
実測値	70.46	6.90	22.89

参考製造例 3.

- 6 -

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-
-フェニル-6-ヘキシルアミノピリミジン
(化合物 19)

対応する 6-クロル体 1.14g (4ミリモル)
と n-ヘキシルアミン 2.02g (20ミリモル)
とをエタノール 10 ml 中で 60℃ で 1 時間加温
する。反応液を濃縮後、水約 10 ml を加え、10
% HCl で中和しそして不溶物を浮取する。m.p.
136~140℃ の生成物 1.37g を得る。これを
95% エタノール 5 ml より再結晶すると m.p.
139~140.5℃ の無色板状晶 1.15g (82.1%)
を得る。

C₂₁H₂₇N₅ として元素分析結果は次のとおりで
ある。

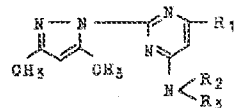
	C	H	N
計算値	72.17	7.79	20.04
実測値	71.95	7.61	20.10

参考製造例 4.

- 7 -

このような方法により製造された化合物を例
示するが化合物番号は以下の実施例および試験
例においても参照される。

第 1 表



化合物 No.	R ₁	N< R ₂ R ₃	融点(℃)または 屈折率(n _D)
1	CH ₃	NHCH ₃	m.p. 116~116.5
2	CH ₃	N< CH ₃ CH ₃	m.p. 90~91.5
3	CH ₃	NHCH ₂ CH ₃	m.p. 97~100
4	CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ -n	m.p. 105~106
5	CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ -1	m.p. 138~139
6	CH ₃	N< CH ₂ CH ₃ CH ₂ CH ₃	n _D ²⁵ = 15694
7	CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ -n	m.p. 80.5~83.0
8	CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ -n	m.p. 140~141

- 9 -

2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-
-フェニル-6-アミノピリミジン(化合物
No 20)

対応する 6-クロル体 1.14g (4ミリモル)
とアニリン 1.86g (20ミリモル)とをエタノ
ール 10 ml 中において 60℃ で 1 時間加温後、
85℃ で 3 時間還流する。反応液を濃縮後、水
10 ml を加え、生じた油状物をクロロホルム 25
ml で抽出する。抽出液を無水硫酸ナトリウムで
乾燥後、クロロホルムを溜出する。m.p. 173
~175℃ の褐色結晶 1.06g を得る。これをエタ
ノール 7 ml より再結晶して m.p. 173~174℃
の無色柱状晶 0.85g (62.0%) を得る。

C₂₁H₁₉N₅ として元素分析結果は次のとおりであ
る。

	C	H	N
計算値	73.88	5.61	20.52
実測値	73.83	5.62	20.72

- 8 -

9	CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ -n	n _D ²⁵ = 15594
10	CH ₃	NHCH ₂ CH ₂ -n	n _D ²⁵ = 15437
11	CH ₃	NH-	m.p. 124.5~176
12	CH ₃	NH-	m.p. 143~145
13	CH ₃	N-	m.p. 111~112.5
14	CH ₃	N-	n _D ²⁵ = 15860
15		NHCH ₂ CH ₃	m.p. 162~163
16		NHCH ₂ CH ₂ -n	m.p. 130~132
17		NHCH ₂ CH ₂ -1	m.p. 154~155
18		NHCH ₂ CH ₂ -n	m.p. 125.5~127.5
19		NHCH ₂ CH ₂ -n	m.p. 139~140.5
20		NH-	m.p. 173~174
21	CH ₃	NH-	m.p. 173.5~174
22		NH-	m.p. 214~215
23	CH ₃	NH-	m.p. 137~139
24		NH-	m.p. 178~179

(注) = シクロヘキシル = フェニル

- 10 -

本発明の農園芸用殺菌剤を農園芸作物の病害防除に使用するには、本発明の化合物をそのままあるいは水、固体粉末その他の適当な担体を用いて希釈し必要に応じて展着剤等の補助剤を加えて使用するが、または農薬製造に一般的に行われている方法により各種の液体あるいは固体担体と混合し、必要ならば湿潤剤、展着剤、分散剤、乳化剤、固着剤等の補助剤を加え、水和剤、液剤、乳剤、粉剤、粒剤、微粒剤等の各種の製剤形態にして使用することができる。

これらの製剤を製造するにあつては、液体担体としては例えば水、芳香族炭化水素類、脂肪族炭化水素類、アルコール類、エステル類、ケトン類、極性の大きなジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等の溶剤、固体担体としてはクレー、タルク、カオリン、ベントナイト、珪藻土、炭酸カルシウム、硫酸等の鉱物質粉末

-11-

濃厚な散布液として使用することができ、粉剤、粒剤、微粒剤等として用いる場合には0.3~3.0%含まれるようにすることが望ましい。

次に本発明の農園芸用殺菌剤の実施例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

実施例1 水和剤

化合物6の化合物20重量部とポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル5重量部、リグニンスルホン酸カルシウム3重量部および珪藻土72重量部を均一に粉砕混合すれば有効成分20%を含む水和剤を得る。

実施例2 粒剤

化合物6の化合物5重量部とリグニンスルホン酸カルシウム1重量部、ベントナイト30重量部およびクレー64重量部を均一に粉砕混合し、次に適当量の水を加えて練合した後造粒して乾燥すれば、有効成分5%を含む粒剤を得

-13-

特開昭54-147921(4)

類、木粉その他の有機質粉末類を用いることができ、補助剤としては非イオン、陰イオン、陽イオンまたは両性界面活性剤、リグニンスルホン酸あるいはその塩、ガム類、脂肪酸塩類、メチルセルロース等の糊料が挙げられる。

更に必要ならば、他の殺菌剤、殺虫剤、除草剤、植物生長調節剤、殺線虫剤等の農薬または肥料等を混合して用いることもできる。

本発明の農園芸用殺菌剤は病害防除が望まれる作物に直接散布して用いることができるほか、必要に応じて水面や土壌表面等の作物の生育環境に適用することもでき、土壌中に混和して使用することもできる。本発明の農園芸用殺菌剤を液剤として使用する場合には、通常散布液中に本発明の化合物が1.0~1000ppmの濃度で含まれるようにするのが望ましく、濃厚小量散布、航空機散布等の場合には必要に応じてより

-12-

る。

実施例3 粉剤

化合物6の化合物3重量部と無水硫酸粉末0.5重量部、ステアリン酸カルシウム0.5重量部、クレー50重量部およびタルク46重量部を均一に粉砕混合すれば有効成分3%を含む粉剤を得る。

実施例4 乳剤

化合物6の化合物20重量部とジメチルホルムアミド30重量部、キシレン35重量部およびポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル15重量部を均一に溶解混合すれば、有効成分20%を含む乳剤を得る。

試験例1 水稻のいもち病防除効果試験(予防)

温室内で直径9cmの素鉢鉢で土耕栽培した水稻(品種 朝日)の第3葉期頃に所定濃度に希釈した供試薬液を散布した。散布1日後にいも

-14-

ち病菌の胞子懸濁液を噴霧接種した。接種後一夜湿室条件下(湿度95~100%、温度24~25℃)に保つた。接種5日後に第3葉の1葉あたりの病斑数を調査し、次式により防除価を算出した。また稲に対する被害を次記の指標により調査した。結果は第2表のとおりである。

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}}\right) \times 100$$

被害の調査指標

5 : 激甚 2 : 若干
4 : 甚 1 : わずか
3 : 多 0 : なし

第 2 表

化合物名	散布濃度(ppm)	防除価(%)	被害程度
1	200	100	0
2	"	100	0
3	"	100	0
4	"	100	0

- 15 -

表中、比較薬剤1は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-ヒドロキシビリミジン、比較薬剤2は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-フエニル-6-ヒドロキシビリミジン、そして比較薬剤3は2-(3,5-ジメチル-1-ピラゾリル)-4-メチル-6-チオシアノビリミジンをそれぞれ含有するものであり、また比較薬剤4は0,0-ジイソプロピル8-ベンジルホスホロチオレートを含む市販の殺菌剤(商品名キタジンP乳剤)である。

試験例2 水稻のいもち病防除効果試験(治療)
温室内で直径9cmの素焼鉢で土耕栽培した水稻(品種 朝日)の第3葉期前にいもち病菌の胞子懸濁液を噴霧接種した。接種後一夜湿室条件下(湿度95~100%、温度24~25℃)に保つた。接種1日後に所定濃度に希釈した供

- 17 -

5	200	100	0
6	"	100	0
7	"	100	0
8	"	100	0
9	"	100	0
10	"	100	0
11	"	100	0
12	"	100	0
13	"	100	0
14	"	100	0
16	"	76	0
17	"	80	0
18	"	89	0
19	"	93	0
20	"	75	0
21	"	81	0
22	"	84	0
23	"	85	0
24	"	83	0

比較薬剤1	200	75	5
" 2	"	76	5
" 3	"	74	5
" 4	480	76	0
無散布区	-	0	-

- 16 -

試薬液を散布した。散布5日後に試験例1と同様に防除価および被害程度を調査した。

なお比較薬剤1、2、3および4は試験例1と同じ薬剤を使用した。試験結果は第3表のとおりである。

第 3 表

化合物名	散布濃度(ppm)	防除価(%)	被害程度
1	200	85	0
2	"	100	0
3	"	70	0
4	"	70	0
5	"	75	0
7	"	100	0
8	"	85	0
9	"	92	0
12	"	100	0
13	"	83	0
14	"	100	0
21	"	90	0
22	"	91	0

- 18 -

23		90	0
24		90	0
比較薬剤1	200	70	5
2	"	71	5
3	"	70	5
4	480	80	0
無散布区	—	0	—

試験例3 水稻ごま葉枯病防除効果試験

温室内で直径9cmの素鉢鉢で土耕栽培した水稻(品種 朝日)の第4本葉期頃に所手濃度に希釈した薬液を散布し、散布1日後に稲ごま葉枯病菌の分生孢子懸濁液を噴霧接種した。接種5日後に第4葉の1葉あたりの病斑数を調査し、次式により防除価を算出した。また試験例1と同様な方法により稲に対する薬害を調査した。結果は第4表のとおりである。

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑数}}{\text{無散布区の病斑数}}\right) \times 100$$

- 19 -

比較薬剤1、2および3は試験例1と同じものを使用し、比較薬剤4は化合物名2,4-ジクロロ-6-(o-クロロアニリノ)-1,3,5-トリアジンを含む市販の殺菌剤(一般名トリアジン)を使用した。

試験例4 キュウリうどんこ病防除効果試験

温室内で直径9cmの素鉢鉢で土耕栽培したキュウリ(品種 相模半白)の第1葉期頃に所定濃度に希釈した薬液を10ml宛散布し、一夜放置後うどんこ病菌孢子懸濁液を噴霧接種した。接種10日後に病斑面積歩合(%)を調査して次式により防除価(%)を算出した。その結果は第5表のとおりである。

$$\text{防除価}(\%) = \left(1 - \frac{\text{散布区の病斑面積歩合}}{\text{無散布区の病斑面積歩合}}\right) \times 100$$

第 5 表

- 21 -

第 4 表

化合物名	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害程度
1	500	100	0
2	"	100	0
3	"	100	0
4	"	100	0
5	"	100	0
6	"	100	0
7	"	100	0
8	"	90	0
9	"	100	0
10	"	100	0
11	"	100	0
12	"	100	0
13	"	100	0
15	"	99	0
17	"	84	0
比較薬剤1	500	75	5
" 2	"	73	5
" 3	"	70	5
" 4	"	90	0
無散布区	—	0	—

- 20 -

化合物名	散布濃度(ppm)	防除価(%)	薬害程度
1	200	100	0
2	"	100	0
3	"	100	0
4	"	100	0
5	"	95	0
6	"	82	0
7	"	94	0
8	"	95	0
9	"	100	0
10	"	90	0
11	"	100	0
12	"	100	0
14	"	92	0
15	"	100	0
16	"	100	0
17	"	100	0
18	"	97	0
19	"	100	0
20	"	99	0
21	"	90	0
22	"	91	0
比較薬剤	200	100	0

- 22 -

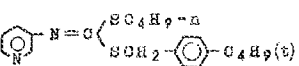
無敵布区

0

第1頁の続き

②発明者 渡辺哲郎
横浜市神奈川区松見町二丁目39
0番地の3


③出願人 明治製菓株式会社
東京都中央区京橋二丁目4番16
号

比較薬剤は化学式 

で表わされる化合物を有効成分とする市販の殺
菌剤（商品名デンマート）を使用した。

特許出願人 北興化学工業株式会社

同上 明治製菓株式会社

代理人 弁護士 山下 白 

- 2 3 -